

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-180873

(43) 公開日 平成8年(1996)7月12日

(51) Int. CL <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58			
	4/02	D		
	10/40	Z		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

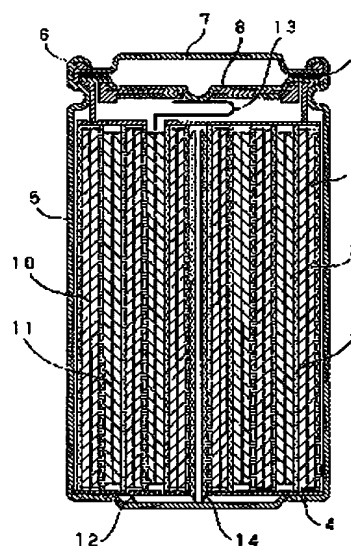
(21) 出願番号	特願平6-323191	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22) 出願日	平成6年(1994)12月26日	(72) 発明者	中島 尚幸 東京都渋谷区渋谷2丁目22番3号 株式会社ソニー・エナジー・テック内
		(72) 発明者	小丸 篤雄 東京都渋谷区渋谷2丁目22番3号 株式会社ソニー・エナジー・テック内
		(72) 発明者	永峰 政幸 東京都渋谷区渋谷2丁目22番3号 株式会社ソニー・エナジー・テック内
		(74) 代理人	弁理士 小池 晃 (外2名)

(54) 【発明の名称】 負極材料の製造方法及び非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【構成】 非水電解液二次電池の負極材料を、高比重が  $0.5 \text{ g/cm}^3$  以上の黒鉛に、高比重が  $0.5 \text{ g/cm}^3$  未満の黒鉛を  $10 \sim 50$  重量%なる割合で混合することによって製造する。高比重が  $0.5 \text{ g/cm}^3$  以上の黒鉛としては平均形状パラメータ  $x_{ave}$  が  $100$  以下のものが好ましく、高比重が  $0.5 \text{ g/cm}^3$  未満の黒鉛としては平均形状パラメータ  $x_{ave}$  が  $100$  より大きいものが好ましい。

【効果】 負極の電極充填性が高められるとともに充放電に伴った負極からの黒鉛の剥がれ落ちが防止され、高エネルギーが得られるとともに良好なサイクル特性を発揮する非水電解液二次電池が得られる。



電池の縦断面図

(2)

特開平8-180873

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 嵩比重が0.5 g/cm<sup>3</sup>以上の黒鉛に、嵩比重が0.5 g/cm<sup>3</sup>未満の黒鉛を10～50重量%なる割合で混合することによって負極材料を製造する負極材料の製造方法。

【請求項2】 嵩比重が0.5 g/cm<sup>3</sup>以上の黒鉛は、次式で示される形状パラメータxの平均値が100以下であり、嵩比重が0.5 g/cm<sup>3</sup>未満の黒鉛は、前記形状パラメータxの平均値が100より大きいことを特徴とする請求項1記載の負極材料の製造方法。

$$x = (L/T) \times (W/T)$$

x：形状パラメータ

T：粉末の最も厚さの薄い部分の厚さ

L：粉末の長軸方向の長さ

W：粉末の長軸と直交する方向の長さ

【請求項3】 請求項1記載の製造方法で製造された負極材料よりなる負極と、LiMO<sub>2</sub>（但し、MはCo、Niの少なくとも一種を表す）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物よりなる正極及び環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルの混合溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液を有してなることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項4】 請求項2記載の製造方法で製造された負極材料よりなる負極と、LiMO<sub>2</sub>（但し、MはCo、Niの少なくとも一種を表す）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物よりなる正極及び環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルの混合溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液を有してなることを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、黒鉛よりなる負極材料の製造方法及び黒鉛を負極材料とする非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年の電子技術のめざましい進歩は、電子機器の小型・軽量化を次々に実現させている。それに伴いポータブル用電源としての電池に対しても、益々小型・軽量且つ高エネルギー密度であることが要求されるようになっている。

【0003】 従来、一般用途の二次電池としては、鉛電池、ニッケル・カドミウム電池等の水溶液系のものが主である。しかし、これらの水溶液系二次電池は、サイクル特性についてはある程度満足できるが、電池重量やエネルギー密度の点で満足できるものとは言えない。

【0004】 一方、最近、リチウム金属あるいはリチウム合金を負極に用いた非水電解液二次電池の研究開発が盛んに行われている。この電池は高エネルギー密度を有し、自己放電も少なく、軽量という優れた特性を有している。

【0005】 しかし、リチウム金属を負極に用いた系では、充放電サイクルを繰り返していると、充電に際してリチウムが負極上でデンドライト状に結晶成長し、それが正極に到達して内部ショートに至るといった欠点がある。一方、リチウム合金を負極に用いた系では、充放電に伴って負極の合金が微細化し、性能が劣化するという問題がある。これら系では、このことが実用化を大きく阻んでいる。

【0006】 そこで、このような問題を解消するものとして、負極に炭素材料を使用した非水電解液二次電池が注目されている。この非水電解液二次電池は、炭素層間へのリチウムのドーブ/脱ドーブを負極反応に利用するものであり、充放電サイクルを繰り返して行っても、リチウムのデンドライト状の析出は認められず、良好な充放電サイクル特性を発揮する。

【0007】 ところで、上記非水電解液二次電池の負極材料として使用し得る炭素材料は各種挙げられるが、初めに負極材料として実用化されたものはコークスやガラス状炭素等の難黒鉛化性炭素材料、すなわち有機材料を比較的低温で熱処理することによって得られる結晶性の低い炭素材料である。これら難黒鉛化性炭素材料で構成された負極と炭酸プロピレン（PC）を主溶媒とする電解液を用いた非水電解液二次電池が既に商品化されている。

【0008】 さらに、最近では、結晶構造が発達した黒鉛類も負極材料として使用できるようになっている。黒鉛類の場合、PCを主溶媒とするとこれを分解し、このことが負極材料とする上で障害となっていたが、安定性の高い炭酸エチレン（EC）を主溶媒とすることでこのような問題が解消され負極材料としての使用が可能になる。

【0009】 黒鉛類は、工業的には鱗片状のものが比較的容易に入手でき、従来よりアルカリ電池用導電剤等として広く用いられている。この黒鉛類は、難黒鉛化性炭素材料に比べて結晶性が高く、真密度が高い。したがって、これによって負極を構成すれば、高い電極充填性が得られ、電池のエネルギー密度が高められることになる。このことから、黒鉛類は負極材料として期待の大きな材料であると言える。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、一口に黒鉛類といっても、その生成過程によって物性が異なり、負極としての特性も異なってくる。

【0011】 工業製品として信頼性の高い非水電解液二次電池を得るためには、当然特性の一定な黒鉛類を選別しなければならない。このため、黒鉛類では、その選別に用いる物性値について各種検討がなされている。

【0012】 例えば、黒鉛類は結晶性が高いことから、X線回折やラマン分光等により求められる結晶構造パラメータがリチウムのドーブ・脱ドーブ能力を知る上での

(3)

特開平8-180873

3

4

手掛かりになる。

【0013】また、真密度は、電極充填性を決定し、この真密度が高いもの程、電極充填性を高くできる。上述の如く黒鉛類では、この真密度が難黒鉛化性炭素材料よりも高いことが長所の1つである。

【0014】その他、粒子径や比表面積も特性に優れた材料を選択する上で有効な物性値である。

【0015】しかしながら、上記物性値のみによって選別した黒鉛類を負極に用いると、極端にサイクル寿命が短くなることがあり、さらなる物性の検討が望まれている。そこで、本発明はこのような従来の真偽に鑑みて提案されたものであり、電池に良好なサイクル特性を付与できる負極材料の製造方法を提供することを目的とする。また、負極材料の電極充填性が高く、高エネルギー密度であり、且つサイクル寿命が長く、高い信頼性が得られる非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明者らが鋭意検討を怠らな結果、電池の性能を改善するには、黒鉛材料の嵩比重や偏平度が重要になり、嵩比重が高いものと低いものを所定の割合で混合した混合黒鉛材料、さらには偏平度の低いものと高いものが所定の割合で混合した混合黒鉛材料を負極材料として用いることで高容量でサイクル特性に優れた電池が得られるとの知見を得るに至った。

【0017】本発明の負極材料の製造方法は、このような知見に基づいて完成されたものであって、嵩比重が $0.5 \text{ g/cm}^3$ 以上の黒鉛に、嵩比重が $0.5 \text{ g/cm}^3$ 未満の黒鉛を10～50重量%なる割合で混合することで負極材料を製造することを特徴とするものである。

【0018】また、嵩比重が $0.5 \text{ g/cm}^3$ 以上の黒鉛は、次式で示される形状パラメータ $x$ の平均値が100以下であり、嵩比重が $0.5 \text{ g/cm}^3$ 未満の黒鉛は、前記形状パラメータ $x$ の平均値が100より大きいことを特徴とするものである。

【0019】 $x = (L/T) \times (W/T)$

$x$ : 形状パラメータ

$T$ : 粉末の最も厚さの薄い部分の厚さ

$L$ : 粉末の長軸方向の長さ

$W$ : 粉末の長軸と直交する方向の長さ

また、本発明の非水電解液二次電池は、以上のような製造方法で製造される負極材料よりなる負極と、 $\text{LiMO}_x$  (但し、 $M$ は $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ の少なくとも一種を表す)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物よりなる正極及び環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルの混合溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液を有してなることを特徴とするものである。

【0020】本発明では、嵩比重が $0.5 \text{ g/cm}^3$ 以

上の黒鉛に、嵩比重が $0.5 \text{ g/cm}^3$ 未満の黒鉛を10～50重量%なる割合で混合することで負極材料を製造する。

【0021】このように嵩比重が大きい黒鉛と、嵩比重が小さい黒鉛の両方を用いるのはサイクル特性とエネルギー密度の両立の観点からである。

【0022】すなわち、黒鉛で負極を構成する場合、この黒鉛の粉末とバインダーとを混合した負極台剤を有機溶媒に分散させてスラリーとし、これを電極形状に圧縮成型するか集電体に塗布、乾燥、圧縮成型することで負極が得られる。

【0023】ここで、嵩比重が小さい黒鉛は、結晶性が高く、偏平な形状を示す。このため、官能基の多い炭素層面エッジ部の露出が少なく、バインダーとの密着性が悪い。したがって、この嵩比重の小さい黒鉛のみを負極材料として用いた場合には、黒鉛の負極台剤中への分散が不均一になり、充放電に際して負極から黒鉛が剥がれ落ち、十分なサイクル特性が得られない。

【0024】逆に言えば、嵩比重が大きい黒鉛を負極材料として用いれば、黒鉛の剥がれ落ちが防止され、長サイクル寿命が得られることになる。しかし、嵩比重が $0.5 \text{ g/cm}^3$ 以上の黒鉛のみを負極材料として用いると、サイクル特性を改善するには有利であるが、圧縮成型時の電極密度が上がり難く、さらなる電池の高容量化が困難である。

【0025】このように嵩比重の高い黒鉛のみ、あるいは嵩比重の低い黒鉛のみでは電池の容量あるいはサイクル特性のいずれかが不足してしまう。

【0026】これに対して嵩比重が $0.5 \text{ g/cm}^3$ 以上の黒鉛に嵩比重が $0.5 \text{ g/cm}^3$ 未満の黒鉛を10～50重量%の割合で混合して製造された混合黒鉛材料を負極材料として用いると、分散性が比較的高いといった長所を持つ嵩比重の大きい黒鉛の混合率が50重量%以上を占めているので、負極台剤中に黒鉛が十分に分散する。また、嵩比重の小さい黒鉛は、偏平度が高いために粒子の厚み方向での機械強度が弱く、圧縮成型の圧力により変形し、嵩比重が大きい黒鉛の粒子間に入り込む。このため、高い電極充填性が得られる。

【0027】したがって、高エネルギー密度が得られるとともに、充放電を繰り返しても黒鉛が負極から剥がれ落ちるといったことのないサイクル特性に優れた電池が得られることになる。なお、嵩比重が $0.5 \text{ g/cm}^3$ 未満の黒鉛のより好ましい混合率は15～40重量%である。

【0028】また、本発明で規制する嵩密度は、 $\text{JIS K-1469}$ に記載される方法で求められる値である。

【0029】さらに、混合黒鉛材料としては、嵩比重が $0.5 \text{ g/cm}^3$ 以上の黒鉛は、次式で示される形状パラメータ $x$ の平均値が100以下であり、嵩比重が

(4)

特開平8-180873

5

5 g/cm<sup>3</sup>未満の黒鉛は、前記形状パラメータの平均値が100より大きいことが望ましい。

【0030】この形状パラメータ $x$ とは、次式で求められるものである。

$$【0031】x = (L/T) \times (W/T)$$

$x$ ：形状パラメータ

$T$ ：粉末の最も厚さの薄い部分の厚さ

$L$ ：粉末の長軸方向の長さ

$W$ ：粉末の長軸と直交する方向の長さ

すなわち、黒鉛材料粉末の代表的な形状は、図1あるいは図2の模式図で示すように扁平な円柱状あるいは直方体状である。この黒鉛材料粉末の最も厚さの薄い部分の厚さを $T$ 、最も長さの長い長軸方向の長さを $L$ 、長軸に相当する長軸と直交する方向の長さを $W$ としたときに、 $L$ と $W$ それぞれを $T$ で除した値の積を形状パラメータ $x$ と定義する。この形状パラメータ $x$ が小さいもの程、底面積に対する高さが高く、扁平度が小さいことを意味する。

【0032】この形状パラメータ $x$ の平均値（以下、平均形状パラメータ $x_{ave}$ と称する）とは、以下のような方法で求められる。

【0033】まず、黒鉛試料粉末をSEM（走査型電子顕微鏡）を用いて観察し、粒子の最も長さの長い部分が、レーザ回折法等の粒度分布測定装置を用いて測定された平均粒径 $\pm 30\%$ であるような粒子10個を選択する。そして、選択した10個の粉末のそれぞれについて式1により形状パラメータ $x$ を計算し、その平均値を算出する。

【0034】本発明では、この算出された平均値を平均形状パラメータ $x_{ave}$ と称する。

【0035】上記混合黒鉛材料において、嵩比重が0.5 g/cm<sup>3</sup>以上の黒鉛の平均形状パラメータ $x_{ave}$ が100以下であり、嵩比重が0.5 g/cm<sup>3</sup>未満の黒鉛の平均形状パラメータ $x_{ave}$ が100より大きいと、サイクル特性やエネルギー密度がさらに改善されることになる。

【0036】また、さらに、負極材料に用いる黒鉛材料を選択するための物性値としては、これら嵩密度や平均形状パラメータ $x_{ave}$ の他、真密度、ラマンスペクトルにおけるG値、X線回折法で得られる(002)面間隔及び(002)面のC軸方向結晶子厚みも重要である。

【0037】黒鉛材料では、真密度の値が2.1 g/cm<sup>3</sup>以上でなければ高エネルギー密度の二次電池が期待できない。そのような真密度を有する材料は、X線回折法で得られる(002)面間隔が0.34 nm未満であり、(002)面のC軸方向結晶子厚みが14.0 nm以上の値を示す。さらに、ミクロな構造欠陥の指標となるラマンスペクトルにおけるG値（黒鉛結晶構造に由来するシグナルの面積強度と非晶質構造に由来するシグナルの面積強度の比）が2.5以上のものが好適である。

6

【0038】黒鉛としては、物性値が上記条件を満たすものであれば、天然黒鉛であっても、有機材料を炭素化し、さらに高温処理することで生成された人造黒鉛であってもいずれでも良い。

【0039】上記人造黒鉛を生成するに際して出発原料となる有機材料としては、石炭やピッチが代表的である。

【0040】ピッチとしては、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類、アスファルトなどより蒸留（真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留）、熱重縮合、抽出、化学縮合等の操作によって得られるものや、その他木材乾留時に生成するピッチ等もある。

【0041】さらにピッチとなる出発原料としてはポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラート、3,5-ジメチルフェノール樹脂等がある。

【0042】これら石炭、ピッチは、炭素化の途中、最高400℃程度で液状で存在し、その温度で保持することで芳香環同士が縮合、多環化し積層配向した状態となり、その後500℃程度以上の温度になると固体の炭素前駆体、すなわちセミコークスを形成する。このような過程を液相炭素化過程と呼び、易黒鉛化炭素の典型的な生成過程である。

【0043】その他、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ベンタフェン、ベンタセン等の縮合多環炭化水素化合物、その他誘導体（例えばこれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド等）あるいは混合物、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジン等の縮合複素環化合物、さらにはその誘導体も原料として使用可能である。

【0044】以上の有機材料を出発原料として所望の人造黒鉛を生成するには、例えば、上記有機材料を窒素等の不活性ガス気流中、300～700℃で炭化した後、不活性ガス気流中、昇温速度毎分1～100℃、到達温度900～1500℃、到達温度での保持時間0～30時間程度の条件で仮焼し、さらに2000℃以上、好ましくは2500℃以上で熱処理する。勿論、場合によっては炭化や仮焼操作は省略しても良い。

【0045】なお、生成される黒鉛材料は粉砕・分級して負極材料に供されるが、この粉砕は炭化、仮焼、高温熱処理の前後あるいは昇温過程の間のいずれで行っても良い。

【0046】本発明の非水電解液二次電池は、以上のような混合黒鉛材料よりなる負極、正極及び非水電解液を有して構成される。

【0047】正極の材料は、特に限定されないが、十分量の $L$ を含んでいることが好ましく、例えば一般式 $L$

(5)

特開平8-180873

7

8

MO<sub>2</sub>、(但し、MはCo、Niの少なくとも一種を表す。)で表されるリチウムと遷移金属からなる複合金属酸化物やLiを含む層間化合物等が好適である。

【0048】特に、本発明は、高容量を達成することを狙ったものであるため、正極は、定常状態(例えば5回程度充放電を繰り返した後)で負極の黒鉛材料1g当たり250mAh以上の充放電容量相当分のLiを含むことが必要であり、300mAh以上の充放電容量相当分のLiを含むことが望ましく、330mAh以上の充放電容量相当分のLiを含むことがより好ましい。

【0049】なお、Liはかならずしも正極からすべて供給される必要はなく、要は電池系内に黒鉛材料1g当たり250mAh以上の充放電容量相当分のLiが存在すれば良い。この電池系内のLi量は電池の放電容量を測定することによって求められる。

【0050】一方、電解液としては電解質が非水溶媒に溶解されてなる非水電解液が用いられる。ここで、本発明では負極に黒鉛材料を用いるので、非水溶媒の主溶媒としては黒鉛材料によって分解する虞のある炭酸プロピレン(PC)を用いず、PC以外の溶媒を用いることが前提となる。例えば、そのような溶媒としては炭酸エチレン(EC)が好適である。さらには、ECの水素原子をハロゲン元素で置換した構造の化合物であっても良い。

【0051】また、非水溶媒には、第2の成分溶媒を追加して、導電率の向上、EC分解の抑制、低温特性の改善を図るとともにリチウム金属との反応性を低め、安全性を改善するようにしても良い。

【0052】第2の成分溶媒としては、DEC(ジエチルカーボネート)やDMC(ジメチルカーボネート)等の鎖状炭酸エステル、MEC(メチルエチルカーボネート)やMPC(メチルプロピルカーボネート)等の非対称鎖状炭酸エステルが好適である。主溶媒と第2の成分溶媒となる鎖状炭酸エステルの混合比(主溶媒:鎖状炭酸エステル)は、容量比で1:9~6:4が好ましい。

【0053】さらに、第2の成分溶媒としては、MECとDMCの混合溶媒であっても良い。MEC-DMC混合溶媒の混合比は、MEC容量をm、DMC容量をdとしたときに、 $1/9 \leq d/m \leq 8/2$ で示される範囲とすることが好ましい。また、主溶媒と、第2の成分溶媒となるMEC-DMC混合溶媒の混合比は、MEC容量をm、DMC容量をd、溶媒全量をTとしたときに $3/10 \leq (m+d)/T \leq 7/10$ で示される範囲とすることが好ましい。

【0054】このような非水溶媒に溶解する電解質としては、この種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。例えばLiPF<sub>6</sub>が好適であるが、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Li、CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Li、LiCl、LiBr等も使用可能である。

【0055】

【作用】黒鉛で負極を構成する場合、この黒鉛の粉末とバインダーとを混合した負極合剤を有機溶媒に分散させてスラリーとし、これを電極形状に圧縮成型するか集電体に塗布、乾燥、圧縮成型することで負極が得られる。

【0056】このとき、嵩比重が0.5g/cm<sup>3</sup>以上の黒鉛に、嵩比重が0.5g/cm<sup>3</sup>未満の黒鉛を10~50重量%の割合で混合して得られた混合黒鉛材料を用いると、分散性が比較的高い嵩比重の大きい黒鉛の混合率が全体の50重量%以上を占めているので、負極合剤中に黒鉛が均一に分散する。また、嵩比重の大きい黒鉛に混合されている嵩比重の小さい黒鉛は、偏平度が高いために粒子の厚み方向での機械強度が弱く、圧縮成型の圧力により変形し、嵩比重が大きい黒鉛の粒子間に入り込む。このため、高い電極充填性が得られる。

【0057】したがって、このような混合黒鉛材料を負極材料に使用する非水電解液二次電池では、高エネルギー密度が得られるとともに充放電を繰り返しても黒鉛が負極から剥がれ落ちるといったことがなく良好なサイクル特性を発揮する。

【0058】なお、さらに上記混合黒鉛材料において、嵩比重が0.5g/cm<sup>3</sup>以上の黒鉛の平均形状パラメータ $X_{n,0}$ が100以下であり、嵩比重が0.5g/cm<sup>3</sup>未満の黒鉛の平均形状パラメータ $X_{n,0}$ が100より大きいと、サイクル特性やエネルギー密度がさらに改善されることになる。

【0059】

【実施例】以下、本発明を具体的な実施例によって説明するが、本発明がこの実施例に限定されるものでないことは言うまでもない。

【0060】実施例1

まず、真密度が2.20g/cm<sup>3</sup>、嵩密度が1.18g/cm<sup>3</sup>、平均形状パラメータ $X_{n,0}$ が3.6の黒鉛試料Aを次の方法で生成した。

【0061】石炭ピッチコークスを、温度1200℃で仮焼した後、不活性雰囲気中、温度3000℃で熱処理して人造黒鉛材料を生成し、粉砕した。この黒鉛粉末を黒鉛試料Aとする。

【0062】一方、真密度が2.28g/cm<sup>3</sup>、嵩密度が0.33g/cm<sup>3</sup>、平均形状パラメータ $X_{n,0}$ が127の人造黒鉛(ロンザ社製、商品名KS-15)を用意した。この人造黒鉛を、黒鉛試料Bとする。

【0063】そして、この黒鉛試料A、黒鉛試料Bの容量及び容量ロスを測定した。その結果を、真密度、平均粒径、嵩密度、平均形状パラメータ $X_{n,0}$ と併せて表1に示す。

【0064】なお、真密度の測定はピクノメータ法により、また平均粒径はレーザ回折法によりそれぞれ測定した。また、嵩比重、平均形状パラメータ $X_{n,0}$ 、容量及び容量ロスの測定方法を以下に示す。

(6)

特開平8-180873

9

10

【0065】＜嵩比重測定方法＞嵩比重はJIS K-1469に記載される方法で求めた。

【0066】すなわち、予め質量を測定しておいた容量100cm<sup>3</sup>のメスシリンダーを斜めにし、これに粉末試料100cm<sup>3</sup>を、さじを用いて徐々に投入した。そして、全体の質量を最小目盛り0.1gで測り、その質量からメスシリンダーの質量を差し引くことで粉末試料の質量Mを求めた。

【0067】次に、粉末試料が投入されてメスシリンダーにコルク栓をし、その状態のメスシリンダーを、ゴム板に対して約5cmの高さから50回落下させた。その結果、メスシリンダー中の試料粉末は圧縮されるので、その圧縮された試料粉末の容量Vを読みとった。そして、下記の式により嵩比重(g/cm<sup>3</sup>)を算出した。

【0068】 $D = M/V$

D：嵩比重(g/cm<sup>3</sup>)

M：メスシリンダー中の試料粉末の質量(g)

V：50回落下後のメスシリンダー中の試料粉末の容積(cm<sup>3</sup>)

＜平均形状パラメータ $X_{ave}$ 測定方法＞黒鉛試料粉末をSEM(走査型電子顕微鏡)を用いて観察し、粒子の最も長さの長い部分が、レーザ回折法等の粒度分布測定装置を用いて測定された平均粒径の±30%であるような粒子10個を選択した。そして、選択した10個の粉末のそれぞれについて式1により形状パラメータ $x$ を計算し、その平均値(平均形状パラメータ $X_{ave}$ )を算出した。

【0069】 $x = (L/T) \times (W/T)$

x：形状パラメータ

T：粉末の最も厚さの薄い部分の厚さ

L：粉末の長軸方向の長さ

W：粉末の長軸と直交する方向の長さ

＜容量及び容量ロス測定方法＞黒鉛試料粉末の容量、容量ロスの測定はコイン型評価電池を作製して行った。まず、黒鉛粉末に、Ar雰囲気中、昇温速度30℃/分、到達温度600℃、到達温度保持時間1時間なる条件で前熱処理を施す。なお、この前熱処理は以下に示す負極合剤の調製の直前に行った。

【0070】そして、この前熱処理を施した黒鉛粉末と、バインダーとして10重量%相当量のポリブッテンリデン、溶媒としてジメチルホルムアミドを混合、乾燥して負極合剤を調製した。そして、このように調製した負極合剤の内37mgを測り取り、N<sub>2</sub>メッシュと\*

\*もに直径15.5mmのペレットに成形し、作用電極を作製した。

【0071】そして、作製した作用電極を以下に示す構成にコイン型電池に組み込み、炭素材料1g当たりの容量及び容量ロスを測定した。

【0072】コイン型評価電池の構成

セルの形状：コイン型電池(直径20mm、厚さ2.5mm)

対極：Li<sub>4</sub>金属

セパレータ：ポリプロピレン多孔質膜

電解液：ECとDECの混合溶媒(容量比で1:1)にLiPF<sub>6</sub>を1mol/lの濃度で溶解したもの。

【0073】なお、容量及び容量ロスの測定に際して、作用電極へのリチウムのドーブ/脱ドーブ(充電/放電)：厳密に言うところの試験方法では炭素質材料にリチウムがドーブされる過程は充電ではなく放電であり、リチウムが脱ドーブされる過程は充電であるが、実電池での実験に台わせて便宜上このドーピング過程を充電、脱ドーブ過程を放電と称することとする。)は以下の条件で行った。

【0074】充電条件(リチウムドーブ条件)：セル当たり1mAの定電流で1時間充電を行った後、2時間休止するといった充電/休止サイクルを、休止時における電位変化を(時間)<sup>-1/2</sup>に対してプロットし推定した平衡電位が約10mV(Li/Li<sup>+</sup>)になるまで繰り返し行った。

【0075】放電条件(リチウム脱ドーブ条件)：セル当たり0.5mAの定電流で1時間放電を行った後、2時間休止するといった放電/休止サイクルを、端子電圧が1.5Vに低下するまで繰り返し行った。

【0076】このような条件で充放電を行ったときの放電電気量から炭素材料1gあたりの容量を換算した。

【0077】また、充電電気量から放電電気量を差し引くことで容量ロスを求めた。この条件で充放電を行った場合、いかなる材料を用いても放電電気量は充電電気量より小さい値となる。これは炭素材料が、通常、充電されても放電されない電気量を有しているからである。ここでは、この充電されても放電されない電気量を容量ロスと定義する。実用電池においては、この容量ロスの値も負極材料を評価する上で重要である。

【0078】

【表1】

	真密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	平均粒径 [μm]	嵩比重 [g/cm <sup>3</sup> ]	平均形状 パラメータ	容量 [mAh/g]	容量ロス [mAh/g]
黒鉛 試料A	2.20	33.4	1.18	3.6	302	30
黒鉛 試料B	2.28	9.0	0.39	127	330	65

11

【0079】次に、以上のようにして各種特性を測定した黒鉛試料粉末を負極材料に使用して、図3に示すような直径18mm、高さ65mmの円筒型非水電解液二次電池を作製し、サイクル特性を評価した。

【0080】負極1は次のようにして作製した。

【0081】黒鉛試料Aを80重量部と黒鉛試料Bを20重量部を混合した混合黒鉛粉末を90重量部と、結着材としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)10重量部を混合して負極合剤を調製し、溶剤であるN-メチルピロリドンに分散させて負極合剤スラリー(ペースト)状とした。

【0082】負極集電体として厚さ10μmの帯状の銅箔を用い、この集電体の両面に、上記負極合剤スラリーを塗布、乾燥させた後、圧縮成型することで帯状負極1を作製した。

【0083】正極2は次のようにして作製した。

【0084】炭酸リチウム0.5モルと炭酸コバルト1モルを混合し、空气中、温度900℃で5時間焼成した。得られた材料についてX線回折測定を行った結果、JCPDSファイルに登録された $\text{LiCoO}_2$ のピークとよく一致した。

【0085】この $\text{LiCoO}_2$ を粉砕し、50%累積粒径が15μmの $\text{LiCoO}_2$ 粉末を得た。そして、この $\text{LiCoO}_2$ 粉末95重量部と炭酸リチウム粉末5重量部を混合し、この混合物を91重量部、導電剤としてグラファイト6重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量部を混合して正極合剤を調製し、N-メチルピロリドンに分散させて正極合剤スラリー(ペースト状)にした。

【0086】正極集電体として厚さ20μmのアルミニウム箔を用い、この集電体の両面に、上記正極合剤スラリーを均一に塗布、乾燥させた後、圧縮成型することで帯状正極2を作製した。

【0087】次いで、図1に示すように帯状負極1、帯状正極2及び厚さ25μmの微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ3を、負極、セパレータ、正極、セパレータの順に積層してから多数回巻回し、外径18mmの渦巻型電極体を作製した。

【0088】このようにして作製した渦巻型電極体を、ニッケルめっきを施した鉄製電池缶5に収納した。そして、渦巻型電極体の上下両面には絶縁板4を配設し、アルミニウム製正極リード13を正極集電体11から導出し、電池蓋7と電気的な導通が確保された安全弁装置8

(7)

特開平8-180873

12

の突起部に、ニッケル製負極リード12を負極集電体10から導出して電池缶5に溶接した。

【0089】この電池缶5の中に、ECとDECとの等容量混合溶媒中に $\text{LiPF}_6$ を1mol/lの割合で溶解した電解液を注入した。次いで、アスファルトで表面を塗布した絶縁封口ガスケット6を介して電池缶5をかみめることにより、電流遮断機構を有する安全弁装置8、PTC素子9並びに電池蓋7を固定し、電池内の気密性を保持させた。

#### 【0090】実施例2

負極を作製するに際し、負極材料として、黒鉛材料A60重量部と黒鉛材料B40重量部とを混合した混合黒鉛粉末を使用したこと以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0091】比較例1

負極を作製するに際し、負極材料として、黒鉛材料A40重量部と黒鉛材料B60重量部とを混合した混合黒鉛粉末を使用したこと以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0092】比較例2

負極を作製するに際し、負極材料として、黒鉛材料A20重量部と黒鉛材料B80重量部とを混合した混合黒鉛粉末を使用したこと以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0093】比較例3

負極を作製するに際し、負極材料として、黒鉛材料Aを単独でを使用したこと以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0094】比較例4

負極を作製するに際し、負極材料として、黒鉛材料Bを単独でを使用したこと以外は実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0095】以上のようにして作製した電池について、電極密度比を測定するとともに、充放電サイクルを繰り返し、サイクル初期の容量と、サイクル初期の容量に対する100サイクル後の容量の比(容量維持率)を求めた。その結果を表2に示す。

【0096】なお、充放電は、最大充電電圧4.2V、充電電流500mAで5時間充電を行った後、放電電流500mA、終止電圧2.75Vで定電流放電を行うといったサイクルで行った。

【0097】

【表2】

(8)

特開平8-180873

13

14

	電気密度比	電池容量 [mAh]	容量維持率 [%]
実施例 1	1.03	1507	88
実施例 2	1.09	1547	84
比較例 1	1.12	1570	66
比較例 2	1.13	1579	51
比較例 3	1.00	1475	90
比較例 4	1.26	1660	43

【0098】また、図4に、混合黒鉛粉末中の黒鉛材料Bの混合率と、初期容量及び容量維持率の関係を示す。

【0099】図4から明らかなように、初期容量及び容量維持率は、黒鉛材料Aと黒鉛材料Bの混合率に依存して変化する。嵩比重が $0.5 \text{ g/cm}^3$ 未満であって平均形状パラメータ $x_{av}$ が100より大きい黒鉛材料Bの混合率が大きくなる程、すなわち嵩比重が $0.5 \text{ g/cm}^3$ 以上であって平均形状パラメータ $x_{av}$ が100以下である黒鉛材料Aの混合率が小さくなる程、初期容量は増加するが容量維持率は逆に減少する。

【0100】このことから、黒鉛材料Aのみであったり、黒鉛材料Bのみであったり、容量維持率と初期容量の両立は達成されず、これらを制御するには嵩比重が $0.5 \text{ g/cm}^3$ 以上の黒鉛に嵩比重が $0.5 \text{ g/cm}^3$ 未満の黒鉛の両方を用いる必要があることがわかった。そして、嵩比重が $0.5 \text{ g/cm}^3$ 未満、さらには平均形状パラメータ $x_{av}$ が100より大きい黒鉛の割合を10～50重量%とすることにより、高エネルギー密度であってサイクル特性に優れた電池が得られるようになることがわかった。

【0101】

【発明の効果】本発明では、非水電解液二次電池の負極\*

\*材料を、嵩比重が $0.5 \text{ g/cm}^3$ 以上の黒鉛に、嵩比重が $0.5 \text{ g/cm}^3$ 未満の黒鉛を10～50重量%なる割合で混合することで製造するので、負極の電極充填性が高められるとともに充放電に伴った負極からの黒鉛の剥がれ落ちが防止され、高エネルギーが得られるとともに良好なサイクル特性を発揮する非水電解液二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】黒鉛の代表的な粒子形状の一例を示す模式図である。

【図2】黒鉛の代表的な粒子形状の他の例を示す模式図である。

【図3】本発明を適用した非水電解液二次電池の1構成例を示す概略断面図である。

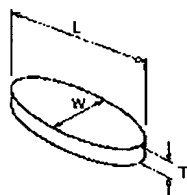
【図4】嵩比重が $0.5 \text{ g/cm}^3$ 未満であって平均形状パラメータ $x_{av}$ が100より大きい黒鉛の混合率と、初期容量及び容量維持率の関係を示す特性図である。

【符号の説明】

1 負極

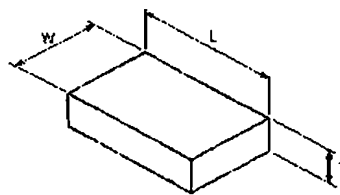
2 正極

【図1】



黒鉛の概略図

【図2】

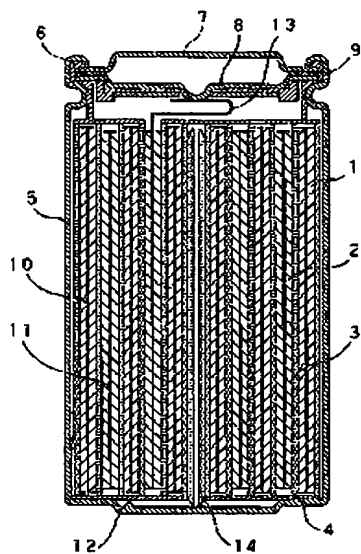


黒鉛の概略図

(9)

特開平8-180873

【図3】



電池の断面図

【図4】

